

СРАВНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-AКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛАНТАНА И СКАНДИЯ

Е.Н. Гайдуков, А.В. Колесников

Научный руководитель профессор В.А. Колесников

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

За последние несколько десятков лет редкоземельные элементы стали очень важной частью множества наукоемких производств, таких, как электронная и электрооптическая отрасли, информационные технологии, биомедицина, охрана окружающей среды, энергосбережение и т.д. [1].

Одним из важных технологических этапов по получению солей, оксидов и гидроксидов индивидуальных редкоземельных элементов является извлечение их твердой фазы из растворов, полученных после выщелачивания руды [2]. Одна из отличительных черт редкоземельных элементов – схожесть их химических свойств, что достаточно сильно затрудняет их разделение и получение в чистом виде. В минеральном сырье и промышленных отходах редкие земли присутствуют в смесях с соединениями других элементов; кроме того, в процессе выщелачивания руды смесь обильно насыщается различными сторонними анионами. Также при всех промывных операциях некоторая часть дорогостоящих редкоземельных элементов теряется при утилизации или очистке промывных вод; если доля потерь для индивидуальной операции промывки очень мала, то в сумме после всех промывок доля потерь уже заметна. Поэтому, подходу с точки зрения ресурсосбережения, имеет смысл разрабатывать и внедрять новые технологии в том числе для извлечения малых концентраций редкоземельных элементов из промывных вод, остаточных сбросов, технологических «хвостов» и т.д.

Лантан и скандий являются одними из самых востребованных в промышленности и распространенных в земной коре редкоземельных элементов [3]. В 2014-2016 годах были проведены исследования, показывающие эффективность электрофлотационной технологии для извлечения труднорастворимых соединений редкоземельных элементов из модельных и реальных производственных водных растворов [4-7]. Как известно, добавление поверхностно-активных веществ позволяет повышать эффективность и интенсифицировать процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых и нерастворимых соединений, находящихся в растворе [8]. В данной работе приводятся материалы по сравнению влияния поверхностно-активных веществ на электрофлотационное извлечение для случаев нахождения в растворе лантана и скандия в качестве индивидуальных редкоземельных элементов (не в смеси).

Для проведения электрофлотационных опытов по извлечению лантана и скандия использовалась методика для общих случаев извлечения тяжелых и цветных металлов. Исследования по электрофлотационному извлечению проводились при комнатной температуре (20 ± 2 °C) в непроточном электрофлотаторе объемом 500 мл с площадью поперечного сечения аппарата 10 см²; используемый анод – ОРТА (оксидный рутениево-титановый), катод – сетка из нержавеющей стали.

Для определения концентрации лантана и скандия использовался масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Thermo Scientific XSeries II.

В ходе различных предварительных испытаний были выявлены следующие основные параметры, при которых извлечение рассматриваемых редкоземельных элементов происходит наиболее эффективно:

Лантан: объемная плотность тока $J = 0,4$ А/л, массовая концентрация ионов лантана $c(\text{La}^{3+}) = 30-100$ мг/л, время процесса $\tau = 10-20$ мин, $\text{pH} = 10$, массовая концентрация солей в фоновом электролите $c(\text{Na}_x\text{An}_y) = 1-1,5$ г/л.

Скандий: объемная плотность тока $J = 0,4$ А/л, массовая концентрация ионов скандия $c(\text{Sc}^{3+}) = 30-100$ мг/л, время процесса $\tau = 10-20$ мин, $\text{pH} = 7$, массовая концентрация солей в фоновом электролите $c(\text{Na}_x\text{An}_y) = 1-1,5$ г/л. Изучение влияния поверхностно-активных веществ проводилось при описанных выше условиях.

В ходе исследования использовались поверхностно-активные вещества трех типов действия: катионное, анионное и неионогенное. Такой выбор обусловлен необходимостью всестороннего рассмотрения и сравнения взаимодействия труднорастворимых соединений лантана и скандия с поверхностно-активными веществами с диаметрально противоположными механизмами работы. Их основные параметры приведены в таблице 1.

Таблица 1

Поверхностно-активные вещества, использованные при проведении электрофлотационных исследований

Коммерческое название	Название соединения	Брутто-формула	Характер действия
NaDDS	додецилсульфат натрия	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$	анионный
Септапав	дидецилдиметиламмоний хлорид	$\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{ClN}$	катионный
ПЭО-1500	полиэтиленоксид	$\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$	неионогенный

В ходе лабораторных испытаний поверхностно-активные вещества дозировались в исследуемый раствор после этапа корректировки pH до требуемого значения, то есть непосредственно перед загрузкой раствора в электрофлотационный модуль, при тщательном перемешивании. Концентрации всех поверхностно-активных веществ задавались не более 1 мг/л, то есть не в соответствии со стехиометрией (как в случае добавок в ионной флотации), а на микроуровне. Выбор солей (нитрат, сульфат и хлорид натрия) для создания фона обусловлен наличием в них анионов, наиболее часто встречающихся в процессах выщелачивания редкоземельных элементов из руды и смежных с ними операций; соответственно, обычно в системе они появляются при добавлении азотной,

серной и соляной кислот.

Таблица 2

Сопоставленные степени электрофлотационного извлечения для лантана и скандия в случае различных фоновых растворов и дозируемых поверхностно-активных веществ

Фон	Редкоземельный элемент	Степень извлечения α , %, в зависимости от типа поверхностно-активного вещества			
		Септапав (катионное)	NaDDS (анионное)	ПЭО (неионогенное)	Без добавок
NaNO ₃	La ³⁺	98	96	96	58
	Sc ³⁺	97	64	80	99
Na ₂ SO ₄	La ³⁺	97	97	56	68
	Sc ³⁺	45	22	88	92
NaCl	La ³⁺	88	98	95	88
	Sc ³⁺	88	99	90	98

Анализируя данные, представленные в таблице 2, можно сказать, что добавление поверхностно-активных веществ различной природы положительно сказывается на эффективности извлечения лантана практически во всех случаях, повышая степень извлечения на 10-40% от начальной (т.е. электрофлотации без добавок), вплоть до 99%. Исключение составляют неионогенное поверхностно-активное вещество в сульфатном фоне и катионное в хлоридном – замечено небольшое негативное влияние и отсутствие эффекта, соответственно. В отличие от лантана, для скандия ситуация иная: без добавок степень извлечения может достигать 99%, а большая часть поверхностно-активных веществ снижают эффективность извлечения, и только некоторые не оказывают существенного влияния на процесс. Поэтому добавление поверхностно-активных веществ при электрофлотационной обработке скандийсодержащих растворов не рекомендуется; в случае, если они уже находятся в растворе, рекомендуется (по возможности) удалить их, чтобы обеспечить максимальную эффективность электрофлотационного процесса.

Эксперименты по фильтрации раствора через обеззоленные фильтры после электрофлотационного извлечения показали, что, вне зависимости от степени извлечения, достигнутой в ходе электрофлотации, после дополнительной фильтрации она всегда достигает 99,5% и более. Это справедливо как в случае лантана, так и скандия.

Таким образом, можно сделать вывод, что дисперсная фаза частиц при добавлении поверхностно-активных веществ достаточно крупная, что и было проверено на практике с помощью оптического микроскопа Биомед-5 с сорокакратным увеличением с установленной камерой Levenhuk C310 NG на 3Мпкс. Для труднорастворимых соединений лантана в зависимости от фонового электролита и используемых поверхностно-активных веществ средний размер частиц составил 10-20 мкм, для труднорастворимых соединений скандия – 20-40 мкм.

Частицы такого размера должны хорошо извлекаться электрофлотационным способом (при правильно подобранных прочих условиях), что явно заметно на результатах, полученных при электрофлотации лантана. Однако, для электрофлотационного извлечения скандия добавление поверхностно-активных веществ оказалось негативным фактором. При сильном увеличении на оптическом микроскопе становится заметно, что в условиях наличия добавок частицы скандия находятся в некоторой аморфной форме, образуя неустойчивые конгломераты; возможно, при проведении электрофлотационного процесса они могут распадаться, тем самым создавая мелкодисперсную фазу гидроксида скандия, которая оседает на дно электрофлотационного модуля, не имея возможности создать флотокомплекс с генерируемыми пузырьками водорода и кислорода.

Литература

1. Твердов А., Жура А., Никишичев С. Обзор рынка редкоземельных металлов / ГЛОБУС: Геология и бизнес №1 (25) февраль, 2013. – С. 16 – 19.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 2 / Под ред. К.А. Большакова. – М: Высшая школа, 1976. – 360 с.
3. Коровин С.С., Зимина Г.В., Резник А.М. и др., Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Книга 1 / Под. ред. С.С. Коровина. МИСиС, Москва, 1996. – 376 с.
4. Younis A., Kolesnikov A., Desyatov A. Efficient Removal of La (III) and Nd (III) from Aqueous Solutions Using Carbon Nanoparticles. / American Journal of Analytical Chemistry. – 2014. – №5. – P. 1273 – 1284.
5. Бродский В.А., Гайдукова А.М., Колесников В.А. Электрофлотационное извлечение ионов церия (III), (IV) из водных растворов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2014. – Т. 22. – № 4. – С. 44 – 48.
6. Гайдуков Е.Н., Колесников А.В., Гайдукова А.М. Извлечение и разделение труднорастворимых соединений лантана и церия из водных растворов с использованием электрохимического окисления и электрофлотации // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 9. – С.119 – 121.
7. Kolesnikov A.V., Gaidukov E.N., Kolesnikov V.A. The Role of Surfactants in Intensifying and Increasing The Efficiency of the Electroflotation Extraction of Sparingly Soluble Lanthanum Compounds. / Theor. Found. Chem. Eng. – 2016. – V. 50. – No. 2. – P. 142 – 147.
8. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / Под ред. Колесникова В.А. – М.: Химия. – 2007. – 304 с.